

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 04-149067

(43)Date of publication of application : 22.05.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/52  
B22F 3/14  
C01B 31/02

(21)Application number : 02-271448

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD  
MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 09.10.1990

(72)Inventor : KARIKOMI TOSHIO  
FUKAZAWA MASAO  
MATSUURA KAZUSHI  
ISHIHARA MASAJI**(54) DOUBLE HOLLOW CYLINDER MADE OF CARBON****(57)Abstract**

**PURPOSE:** To obtain the cylinder without being plastically deformed or damaged under high-temp. conditions by inserting an inner hollow cylinder consisting of graphite having a specified thermal expansion coefficient into an outer hollow cylinder consisting of a carbon fiber-reinforced carbon composite.

**CONSTITUTION:** An inner hollow cylinder consisting of graphite having  $\leq 4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  thermal expansion coefficient is inserted into an outer hollow cylinder consisting of a carbon fiber-reinforced carbon composite so that the external surface of the inner cylinder is brought into contact with the internal surface of the outer cylinder to obtain a double hollow cylinder made of carbon. As mentioned above, a sleeve, viz. the inner cylinder, is formed with the carbon fiber-reinforced carbon composite, i.e., the material having a thermal expansion coefficient almost identical to that of the outer cylinder, and the double cylinder without being plastically deformed or damaged and high in practicability is obtained. The cylinder is appropriately used for a hot-press die to be used for sintering a ceramic powder, a cemented carbide, etc., or for the mechanical jig, support, etc., used in a high-temp. atmosphere.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-149067

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 04 B 35/52  
B 22 F 3/14  
C 01 B 31/02

識別記号

E  
C  
1 0 1 A

庁内整理番号

8821-4G  
7803-4K  
6345-4G※

⑭ 公開 平成4年(1992)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭素材製二重中空円筒体

⑯ 特 願 平2-271448

⑰ 出 願 平2(1990)10月9日

⑱ 発 明 者 苅 込 俊 雄 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 東洋カーボン株式会社茅ヶ崎工場内

⑲ 発 明 者 深 沢 正 男 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 東洋カーボン株式会社茅ヶ崎工場内

⑳ 発 明 者 松 浦 一 志 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 東洋カーボン株式会社 東京都中央区日本橋2丁目10番1号

㉒ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1 発明の名称

炭素材製二重中空円筒体

## 2 特許請求の範囲

(1) 熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の黒鉛材料からなる内側中空円筒と当該内側中空円筒の外表面と接する様に嵌合配置された炭素繊維強化炭素複合材からなる外側中空円筒で構成された炭素材製二重中空円筒体。

(2) 炭素材製二重中空円筒体がホットプレス用型である請求項1記載の炭素材製二重中空円筒体。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭素材製二重中空円筒体に関するものであり、より詳しくは、セラミックス粉体や超硬合金等を焼結するために用いられるホットプレス用の型や高温雰囲気下で使用される機械用治具、支持体等に好適な炭素材製二重中空円筒体に関するものである。

(従来技術)

従来より、セラミックス粉体や超硬合金等を焼結するために用いられるホットプレス法は、これらの材料を内側中空円筒体のスリーブと外側中空円筒状のモールドからなる型の中に載置し、ピストンより上部および下部から一様な高圧を加えながら材料を加熱し、焼結する方法である。

かかる方法において使用可能な型材料は、加熱温度が $1000 \sim 2400^{\circ}\text{C}$ と非常に高温であるため極めて制限され、従来より黒鉛材料が使用されてきた。

黒鉛材料は、高温下でも強度を維持し不活性雰囲気下では化学的に極めて安定である等の好ましい材料であるが、近年ホットプレス法において圧力操作を更に高圧にする傾向があり、黒鉛材料のみからなる型では強度の点で問題があることが顕在化してきたため型、特にモールドの肉厚を厚くする方法も考えられるが、作業性等で問題があり、決して良い解決策ではなかった。そこで高強度かつ薄肉化が可能な炭素繊維強化炭素複合材が黒鉛製モールドの代替材料として開発されてきた。

すなわち、従来の黒鉛材料製ホットプレス用型では、モールドの内側にスリーブが構成されており、これらモールド、スリーブはいずれも黒鉛材料で製造されているのに対してモールドが炭素繊維強化炭素複合材で製造された型が提案されている。ここでスリーブを設ける理由は焼結品の脱型をスムーズに行えるようにすること、モールドの摩耗を防ぐことおよびモールドを焼結品との反応から保護すること等である（特開昭61-58860、特開平1-98893、特開平1-157804、特開平1-224570、実開昭62-107907各号公報等）。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、炭素繊維強化炭素複合材からなるモールドと黒鉛材料からなるスリーブとで構成された従来の型では、炭素繊維強化炭素複合材の熱膨張は一般的に黒鉛材料の熱膨張に比較して小さいため、この熱膨張差により炭素繊維強化炭素複合材からなるモールドが塑性変形を生じ実用化するには課題を有していた。

ラン樹脂あるいはエポキシ樹脂等の熱硬化樹脂類またはビッチ等の熱可塑性樹脂類に含浸した後、円筒形の型に一定角度および所定の肉厚に捲回する。捲回角度としては通常45～90度、好ましくは75～90度とするのがよく、また繊維の体積含有率としては30～70%、好ましくは40～60%とするのがよく、樹脂の体積含有率は30～70%、好ましくは40～50%で成形する。あるいは、短繊維およびミドルファイバーと呼ばれる数ミリメートルあるいは数センチメートル程度の炭素繊維またはそれらの黒鉛繊維を前記した樹脂類に含浸、混練が必要な場合には混練後、型内に充填し成形する。この場合、成形品の繊維体積含有率、樹脂の体積含有率は前述の長繊維の場合と同様に行われる。次いで、これらを150～250℃で後硬化処理した後、脱型する。脱型後、不活性雰囲気下で800～1000℃で炭化処理を行い更に1000～3000℃で黒鉛化することにより得られる。なお、必要に応じてより緻密なものを所望する場合には、上記した樹脂類を用

（課題を解決するための手段）

そこで、本発明者等はかかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、モールドに用いられる炭素繊維強化炭素複合材すなわち外側中空円筒体とはほぼ同一の熱膨張係数を有する材料でスリーブすなわち内側中空円筒体を構成することにより、かかる課題が解消することを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は高温下で塑性変形あるいは欠損等を生じない実用性の高い炭素材製二重中空円筒体を提供することにある。

そして、その目的は熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}$ /℃以下の黒鉛材料からなる内側中空円筒と当該内側中空円筒の外表面と接する様に嵌合配置された炭素繊維強化炭素複合材からなる外側中空円筒で構成された炭素材製二重中空円筒体により容易に達成される。以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の炭素繊維強化炭素複合材からなる内側中空円筒は常法に従い作製できる。例えば、ビッチ系、PAN系あるいはレーヨン系等の炭素繊維または黒鉛繊維の長繊維束をフェノール樹脂、フ

いて含浸・焼成処理を繰り返すことにより緻密化処理を行い目的とする円筒体の強度等の向上を行ってもよい。このようにして得られた中空円筒体は円周方向の熱膨張係数が通常 $4.0 \times 10^{-6}$ /℃以下となる。

次に、熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}$ /℃以下の黒鉛材料からなる内側中空円筒は常法により製造されるが、得られた中空円筒の熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}$ /℃以下の必要がある。すなわち、コークス粉と石炭ビッチ、石油ビッチ類あるいはフェノール、フラン樹脂等の熱硬化樹脂類、天然黒鉛等を通常コークス粉100重量部に対して40～130重量部の範囲で配合・混練する。かかる配合量は使用するコークス粉の粒度により異なるが、コークス粉の平均粒度が3～6 $\mu$ m程度ののであれば、コークス粉100重量部に対して40～130重量部、好ましくは40～70重量部の範囲から選択するのが一般的である。またビッチ類は配合、混練を容易にするために120～250℃の加温下で行うのが好ましい。

次いで、得られた混練物を型内に充填し、押し出し、あるいはラバープレス等の常法により成形し、硬化処理の必要な場合は150～250℃で硬化処理を行った後、不活性雰囲気下で800～1000℃で炭化処理を行い、更に1000～3000℃で黒鉛化する。必要に応じてより緻密なものを所望する場合には、上記した樹脂類を用いて含浸・焼成処理を繰り返すことにより緻密化処理を行ってもよい。そして、本発明の黒鉛材料からなる内側中空円筒は文献(WADD TECHNICAL REPORT 61-72, Vol. V 「Analysis of Creep and Recovery Curves for ATJ Graphite」 同Vol. VI 「Creep of Carbons and Graphites in Flexure at High Temperatures」)に示されるようにその後の処理によって製造されたものが使用される。例えば、予め黒鉛ブロックを高温に加熱し圧力を負荷して黒鉛ブロックの配向度を飛躍的に促進させたものが使用される。このような処理によって黒鉛ブロックの加圧軸直角方向の熱膨張係数は極めて小さくすることができ、熱膨張係数を $4.0 \times 10^{-6}$

度、例えば、1700℃程度まで昇温し、加圧・加熱焼結させて製品を得る。

#### (実施例)

本発明を実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り下記の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

4000フィラメントの炭素繊維を用いて、長さを20mmにカットした。次にフェノール樹脂(郡栄化学㈱「レジトップPL2211」)をエタノール溶媒で希釈して含浸混練後、外径75mm、内径60mm、高さ50mmの円筒状の型に込め上部より100kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力、温度200℃で成型したあと型からはずした。次に不活性雰囲気下で1000℃まで昇温し、マトリックスを炭化した。その後アルゴン雰囲気中2400℃まで昇温し、炭素繊維及びマトリックスを黒鉛化した。この炭素繊維強化炭素複合材は、緻密化のため、ピッチを含浸し、前記条件でマトリックスを炭化及び黒鉛化した。この操作を5回く

り返し実施してその後加工した。

平均外径73mm、平均内径63mm、高さ43mmに仕上げ外側中空円筒とした。この炭素繊維強化炭素複合材の円周方向(繊維軸方向)の熱膨張係数は $2.0 \times 10^{-6}$ /℃であった。一方、内側中空円筒は熱膨張制御黒鉛材の「SS」材(東洋カーボン㈱製)のブロックから加工、平均外径63mm、内径45mm、高さ55mmに仕上げ内側中空円筒とした。この内側中空円筒は円周方向の熱膨張係数 $2.0 \times 10^{-6}$ /℃を有する。前述の炭素繊維強化炭素複合材の内表面内側中空円筒の外表面には長さ方向に1°のテーパがつけてあり、嵌合の加工が施してある。両者は一定の力で接触させるため万能試験機にて15kgの荷重で内側中空円筒端面に荷重を加えて外側中空円筒、内側中空円筒を密着させた。これを高温熱処理炉に入れ、アルゴン雰囲気中1700℃まで昇温し、3時間保持後、常温まで冷却、取り出し後、内側中空円筒をはずして、外側中空円筒の寸法変化を測定した。

り返し実施してその後加工した。

り返し実施してその後加工した。

平均外径73mm、平均内径63mm、高さ43mmに仕上げ外側中空円筒とした。この炭素繊維強化炭素複合材の円周方向(繊維軸方向)の熱膨張係数は $2.0 \times 10^{-6}$ /℃であった。一方、内側中空円筒は熱膨張制御黒鉛材の「SS」材(東洋カーボン㈱製)のブロックから加工、平均外径63mm、内径45mm、高さ55mmに仕上げ内側中空円筒とした。この内側中空円筒は円周方向の熱膨張係数 $2.0 \times 10^{-6}$ /℃を有する。前述の炭素繊維強化炭素複合材の内表面内側中空円筒の外表面には長さ方向に1°のテーパがつけてあり、嵌合の加工が施してある。両者は一定の力で接触させるため万能試験機にて15kgの荷重で内側中空円筒端面に荷重を加えて外側中空円筒、内側中空円筒を密着させた。これを高温熱処理炉に入れ、アルゴン雰囲気中1700℃まで昇温し、3時間保持後、常温まで冷却、取り出し後、内側中空円筒をはずして、外側中空円筒の寸法変化を測定した。

結果を表1に示す。

#### 比較例1

実施例1と同様に製作した炭素繊維強化炭素複合材を使用したこの炭素繊維強化炭素複合材は、実施例1と同様の形状、熱膨張係数をもつ。前記炭素繊維強化炭素複合材を外側中空円筒とした。

一方、内側中空円筒には等方性黒鉛（東洋カーボン製“AX650”）のブロックから加工、平均外径63mm、内径45mm、高さ55mmに仕上げ内側中空円筒とした。この内側中空円筒の熱膨張係数は $5.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。以下、実施例1と同様の操作をしたあと、高温熱処理炉に入れ、実施例1と同じ条件で昇温冷却後とり出し、内側中空円筒をはずし、外側中空円筒の内径寸法変化を測定した。

結果を表1に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1
平均内径寸法変化 (膨張) %	0.00	0.15

表1に示すように本発明は内側中空円筒と外側中空円筒の熱膨張係数の差が小さいため熱応力の発生が小さく、塑性変形が生じないことが明らかとなった。

(効果)

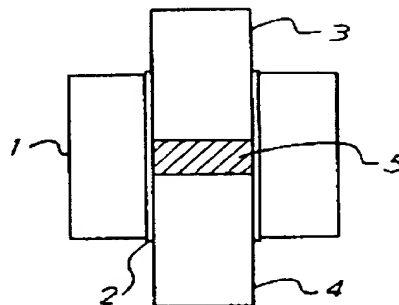
本発明によれば、内側中空円筒と外側中空円筒とがほぼ同一の円周方向の熱膨張係数を有するので、両者の熱膨張係数の差による熱応力の発生がなく熱応力による塑性変形が防止できる。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の二重中空円筒体を、ホットプレス法のモールドとスリーブとして用いた状態の模式図である。

- 1：モールド（外側中空円筒体）
- 2：スリーブ（内側中空円筒体）
- 3：上部ピストン
- 4：下部ピストン
- 5：粉体

第 1 図



第1頁の続き

⑥Int. Cl.<sup>3</sup>

C 04 B 35/52

識別記号

F

庁内整理番号

8821-4G

⑦発 明 者 石 原 正 司

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内